

ATOMIC LAYER EPITAXY APPARATUS

Patent Number: JP5234899
Publication date: 1993-09-10
Inventor(s): YAMAMOTO TATSUHARU; others: 01
Applicant(s): HITACHI LTD
Requested Patent: JP5234899
Application Number: JP19910236105 19910917
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L21/205; C23C14/32; C30B23/02; H01L21/203; H01L21/365; H01L33/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To reduce a volume of a vacuum chamber, to extremely effectively conduct an atomic layer epitaxy and to improve reliability.

CONSTITUTION:Gas cells 20, 24, 26, 25 are disposed in a vacuum chamber 16. Shapes of discharge ports of the cells 20, 24, 26, 25 are formed in a rectangular shape in which its long side is at least longer than a diameter of a substrate 15. A gas diffusion plate is provided from gas introducing tubes of the cells 20, 24, 26, 25 to the ports. A plurality of the substrates 15 are rotatably moved perpendicularly to the diffusing directions of the cells 20, 24, 26, 25 to alternately irradiate the substrates 15 with a plurality of types of the gases from the cells 20, 24, 26, 25, thereby repeating an atomic layer epitaxy.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-234899

(43) 公開日 平成5年(1993)9月10日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/205		7454-4M		
C 2 3 C 14/32		7308-4K		
C 3 0 B 23/02		9040-4G		
H 0 1 L 21/203	M	8422-4M		
21/365		7454-4M		

審査請求 未請求 請求項の数6(全7頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-236105

(22) 出願日 平成3年(1991)9月17日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 山本 立春

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72) 発明者 右田 雅人

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

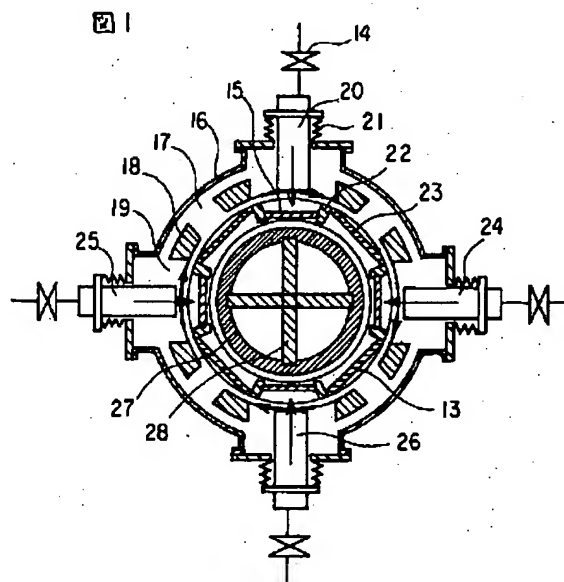
(74) 代理人 弁理士 中村 純之助 (外1名)

(54) 【発明の名称】 原子層エピタキシー装置

(57) 【要約】

【目的】 真空チャンバの容積を小さくし、原子層エピタキシーを極めて効率良く行ない、かつ信頼性を向上する。

【構成】 ガスセル20、24、26、25を真空チャンバ16内に配置し、ガスセル20、24、26、25の吐出口の形状を長辺が少なくとも基板15の直径よりも長い長方形とし、ガスセル20、24、26、25のガス導入管7から吐出口までの間にガス拡散板8を設け、複数の基板15をガスセル20、24、26、25の拡散方向に対し直角方向に回転移動し、基板15上に複数種の原料ガスをガスセル20、24、26、25から交互に照射して、原子層エピタキシーを繰り返す。



15-----基板

16-----真空チャンバ

20, 24, 25, 26-----ガスセル

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に複数種の原料ガスをガスセルから交互に照射して、原子層エピタキシーを繰り返す原子層エピタキシー装置において、上記ガスセルを真空チャンバ内に複数配置し、上記ガスセルの吐出口の形状をほぼ長方形とし、上記ガスセルのガス導入管から上記吐出口までの間にガス拡散板を設け、複数の上記基板を上記ガスセルの拡散方向に対し直角方向に回転移動することを特徴とする原子層エピタキシー装置。

【請求項2】上記ガスセルから供給される上記原料ガスを、成長中において一定流量に保持することを特徴とする請求項1記載の原子層エピタキシー装置。

【請求項3】ドーパントガスが供給されるガスセルを設置したことを特徴とする請求項1記載の原子層エピタキシー装置。

【請求項4】上記ガスセルにヒータを設けたことを特徴とする請求項1記載の原子層エピタキシー装置。

【請求項5】上記原料ガスが有機金属ガスであることを特徴とする請求項1記載の原子層エピタキシー装置。

【請求項6】複数種の上記原料ガスを1つの上記ガスセルから上記基板に照射することを特徴とする請求項1記載の原子層エピタキシー装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は化合物半導体等の原子層エピタキシーによる超格子構造の形成、周期的な異種材料の積層、原子層ドーピングによる高濃度のドーピングまたは薄膜を成長させるための原子層エピタキシー装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、セルフリミティング機構を利用した原子層エピタキシーによる超格子構造の形成、周期的な異種材料の積層に用いられる原子層エピタキシー装置（たとえば、特開昭62-222628号公報、特開昭63-136616号公報）は、図7に示すような基本構成となっている。すなわち、真空チャンバ46内は真空排気装置49と液体窒素温度に冷却されたシュラウド44とによって、超高真空中に維持されている。真空チャンバ46にはヒータ43を備えたガスセル41a~41cが設置されており、ヒータ43はガスセル41a~41c内の原料ガスの熱分解を行ない、ガスセル41a~41cから供給される原料ガスの流量はマスフローコントローラおよびバルブ42によって制御される。ガスセル41a~41cに対向して基板47が配置されている。また、ガスセル41a~41cの吐出口近傍に分子線を遮断するためのシャッタ45が備えられている。一方、基板47は基板ヒータ48によって適当な結晶成長温度に加熱され、面内の温度および膜厚の均一性を得るため、基板ヒータ48は自転運動を行なう。

【0003】この原子層エピタキシー装置においては、

2

各ガスセル41a~41cのバルブ42の開閉、シャッタ45の開閉を制御することによって原子層エピタキシーが行なわれる。すなわち、ガスセル41aのバルブ42、シャッタ45を開にし、第1種の原料ガスを基板47に照射して1原子層を成長させた後、ガスセル41aのバルブ42、シャッタ45を閉じる。つぎに、真空チャンバ46内に残留する原料ガスを排気したのち、ガスセル41bのバルブ42、シャッタ45を開き、第2種の原料ガスを基板47に照射する。このように、第1種、第2種の原料ガスを交互に照射しながら原子層エピタキシーを行ない、超格子構造を形成していく。また、ドーピングを行なう場合は、ドーパントガスを第1種の原料ガスと第2種の原料ガスとを照射する間に、ガスセル41cによって照射するか、第1種、第2種の原料ガスのいずれかと同時に照射する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】この原子層エピタキシー装置においては、基板47の全面にわたって分子線をできるだけ均一な強度分布で照射するためには、基板47とガスセル41a~41cの吐出口との距離を長く取る必要があるから、真空チャンバ46の容積も大きくなる。また、基板47とガスセル41a~41cの吐出口との距離が長くなると、基板47に直接照射される分子線の比率は小さくなり、ガスセル41a~41cから射出されたほとんどの原料ガスは実際に基板47上での成長には寄与せず、余剰ガスとして排気しなければならない。したがって、真空排気装置49には排気流量の大きいものが必要になるばかりでなく、原料ガスを切り換える際に余剰ガスを排気するための排気時間が長くなる。また、1回の成長で1枚の基板47しか処理できない。このため、原子層エピタキシーの効率が低い。さらに、原料ガスを切り換える度にバルブ42の開閉動作とシャッタ45の開閉動作とが必要のため、積層回数を多くしたり、また開閉動作の速度を早くすると、故障の原因となり、またバルブ42、シャッタ45の開閉動作の際に、ガス流量のオーバーシュート、アンダーシュートが生ずるから、安定なガス流量制御が困難になるので、信頼性が低い。

【0005】この発明は上述の課題を解決するためになされたもので、真空チャンバの容積を小さくすることができ、原子層エピタキシーを極めて効率良く行なうことができ、かつ信頼性の高い原子層エピタキシー装置を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため、この発明においては、基板上に複数種の原料ガスをガスセルから交互に照射して、原子層エピタキシーを繰り返す原子層エピタキシー装置において、上記ガスセルを真空チャンバ内に複数配置し、上記ガスセルの吐出口の形状をほぼ長方形とし、上記ガスセルのガス導入管が

ら上記吐出口までの間にガス拡散板を設け、複数の上記基板を上記ガスセルの拡散方向に対し直角方向に回転移動する。

【0007】この場合、上記ガスセルから供給される上記原料ガスを、成長中において一定流量に保持するしてもよい。

【0008】また、ドーパントガスが供給されるガスセルを設置してもよい。

【0009】また、上記ガスセルにヒータを設けてもよい。

【0010】また、上記原料ガスを有機金属ガスとしてもよい。

【0011】また、複数種の上記原料ガスを1つの上記ガスセルから上記基板に照射してもよい。

【0012】

【作用】この原子層エピタキシー装置においては、基板をガスセルの拡散方向に対し直角方向に移動させることにより、基板全面にわたり均一な強度の分子線を照射することができるから、ガスセルと基板との距離を短くすることができ、また基板の回転により原料ガスを切り換えることができるから、バルブ、シャッタの開閉動作が必要なくなる。

【0013】

【実施例】以下、この発明を実施例により詳細に説明する。

【0014】図1はこの発明に係る原子層エピタキシー装置を示す平断面図、図2は図1に示した原子層エピタキシー装置の正断面図、図3は図1に示した原子層エピタキシー装置の一部を示す平断面図、図4は図1に示した原子層エピタキシー装置の一部を示す正断面図である。円筒状の真空チャンバ16の上部に基板回転機構29が設置され、基板回転機構29によって基板保持体13が回転される。基板保持体13に基板ホルダ22および基板ホルダ22の間に配置されたシールド板23が取り付けられ、基板ホルダ22に複数の基板15がそれぞれ保持されている。また、基板保持体13と円筒状のシュラウド18の内壁との間には干渉しない程度のわずかな隙間が設けられている。ガスセル20、24、26、25はベローズ21を介して真空チャンバ16の側面に取り付けられ、ガスセル20、24、26、25と基板15との距離を選択できるようになっている。シュラウド18の側面にガスセル20、24、26、25を基板15に直接対向させるためのガスセル導入口19が設けられている。また、シュラウド18には各ガスセル導入口19の間に排気口17が設けられている。円筒状の加熱面を持つ基板ヒータ27は真空チャンバ16の中央に配置されたヒータ保持部材28によって保持され、基板ヒータ27は回転する基板15を背面から輻射加熱する。ここで、基板ヒータ27は基板15とともに回転させる必要がないので固定である。また、真空チャンバ1

6に放出された原料ガスおよび真空チャンバ16の内部の構成部材からの放出ガスは、真空チャンバ16の下部の排気口30に接続されたターボ分子ポンプ、ディフュージョンポンプ等の排気流量が大きくかつ到達圧力が低い真空排気装置31によって真空チャンバ16の外部に排気される。さらに、ガスセル20、24、26、25の吐出口の形状は長辺が少なくとも基板15の直径よりも長い長方形であり、原料ガスはバルブ14およびガス導入口7を通過後、内部にガス拡散板8が配置され、ガスシールド板3で囲まれたガス拡散ゾーンを通過して放出される。ガス拡散ゾーンを通過した際の分子線9の強度分布はガス拡散板8によって縦方向になだらかな分布となり、基板15にはほぼ均一に照射される。熱分解が必要な原料ガスの場合は、このガス拡散ゾーンをヒータ5によって所定の熱分解温度以上に加熱する。ヒータ5の外側には熱シールド板4が設けられている。

【0015】この原子層エピタキシー装置によって第1種～第4種の原料ガスを交互に照射しながら原子層エピタキシーを行なうには、基板保持体13を図1の時計方向に一定速度（原料原子の基板15の表面への付着とマイグレーションのための時間が最も大きい原料種において、その時間を十分に取ることができる速度）で回転した状態で、ガスセル20、24、26、25に供給するガス流量を一定に保持し、ガスセル20、24、26、25から基板15に第1種～第4種の原料ガスを照射する。ここで、基板15はガス分子線の拡散方向と直角な方向に移動するから、基板15の全面にわたって分子線を均一な強度分布で照射することができ、シュラウド18の壁面と基板15およびシールド板23によって形成される略閉空間の圧力は平衡状態となる。さらに、基板15に直接照射されなかった余剰ガスと基板15の表面から再放出されたガスはシュラウド18の壁面に付着するか、ガスセル20、24、26、25とシュラウド18との隙間から放出され、真空排気装置31によって排気される。また、シールド板23は真空チャンバ16の中央部への原料ガスの周り込みを防ぐ。さらに、シュラウド18には各ガスセル導入口19の間に排気口17が設けられているから、基板15がガスセル20、24、26、25に対向しながら回転する過程で、基板15の表面上に残留する原料ガスを排出することができるので、各原料ガス間の相互汚染を防止することができる。

【0016】この原子層エピタキシー装置においては、図7に示す原子層エピタキシー装置のように、基板15に対するガス分子線の強度分布の均一性を確保するための適当な拡散空間を必要としないから、基板15とガスセル20、24、26、25の先端との距離を充分小さくすることができるので、真空チャンバ16の容積を小さくすることができるばかりでなく、基板15に直接照射されない余剰ガスが少なくなるため、ガスセル20、24、26、25に供給された原料ガスの大半は薄膜の

成長に寄与することになる。したがって、原子層エピタキシー的な成長を行なう場合は、原理的には1原子層分程度という極めてわずかな原料ガス供給量で済む。このことは、シュラウド18の壁面と基板15およびシールド板23によって形成される略閉空間の圧力を低い状態に維持し、成長中の薄膜への不純物の混入を少なくするためには極めて重要である。また、成長に無関係なガスによって基板15の面上での原料原子の付着や結晶化が阻害されにくくなるため、低い成長温度でも結晶欠陥が少ない良質な薄膜を得ることにつながる。

【0017】また、この原子層エピタキシー装置においては、成長に寄与しない余剰ガスの比率を非常に小さくすることができるので、原料ガスの切替時間を短くすることができるとともに、複数の基板を同時に処理することができるため、原子層エピタキシーを極めて効率良く行なうことができる。ここで、図1等に示した原子層エピタキシー装置の成膜効率と図7に示した原子層エピタキシー装置の成膜効率とを比較してみる。所定の膜厚になるまでの原料ガスの切替回数をS、図7に示した原子層エピタキシー装置における第1種の原料ガスの照射時間を T_1 、第2種の原料ガスの照射時間を T_2 、また原料ガスの切替の際に要する残留ガスの排気時間を T_3 とし、 $T_1 > T_2$ とすると、図7に示した原子層エピタキシー装置の場合の成長はシリーズに行なわれるため、所定の膜厚を得るに要する時間は基板1枚当たり $S(T_1 + T_2 + 2T_3)$ となる。一方、図1等に示した原子層エピタキシー装置において、照射時間を長く取る必要のある第1種の原料ガスの照射時間 T_1 に合わせて基板15の回転速度を設定し、基板15を次のガスセル20、24、26、25に対向させるまでの時間を T_4 、原子層エピタキシー装置内の基板15の設置枚数をKとすると、所定の膜厚を得るに要する時間は基板1枚当たり $S\{K(T_1 + T_4)\} / K = S(T_1 + T_4)$ となる。すなわち、 $S\{T_2 + (2T_3 - T_4)\}$ の時間が削減できる。たとえば、格子定数が5.6Å程度の3-5族のGaAsや2-6族のZnSeの場合、原子層エピタキシーによって1μmの膜厚を得るには、1800回程度の原料ガスの切り換えを行なう必要があるため、削減できる時間は非常に大きい。すなわち、かりに $S=1800$ 回、 $T_2=7$ s、 $T_3=10$ s、 $T_4=1$ sとすると、基板1枚当たり14.5hの時間が削減できる。また、図1等に示した原子層エピタキシー装置では、基板保持体13の回転速度は照射時間を最も長く取る必要のある原料ガスの照射時間で律速されているため、原料ガスの種類が増えても処理速度は増加しないという利点がある。

【0018】なお、この発明に係る原子層エピタキシー装置は、異種原子の付着係数に比べ同一原子の付着係数のはるかに小さく、原子層単位での交互の積層が可能な原料種であれば、有機物、無機物にかかわらず効率的な原子層エピタキシーが可能である。また、原子層ドーピ

ングについても同様であるため、ドーピング濃度の制御性が向上するばかりでなく、高濃度のドーピングも可能である。

【0019】つぎに、この発明に係る原子層エピタキシー装置による結晶成長方法について2-6族化合物半導体を例に説明する。

【0020】2族元素であるZn、Cdと6族元素であるSe、S、Teとの組合せからなるワイドバンドギャップの化合物半導体は、直接遷移型のバンド構造を持ち、電子線、レーザー光の照射によって比較的容易に0.4~0.5μmの短波長光を取り出すことができる。また、構成元素の組成制御により、禁制帯幅を1.5~3.8eVの範囲で変えることができること等から、高効率の短波長可視発光素子材料としての応用が期待されている。たとえば、発光ダイオードの場合は、図5に示すような素子構造が考えられる。図5において、基板15にはn型GaAsを用い、n型層34にはZnSeに3族元素のGaをドーピングしたものを用い、p型層33にはZnSeに5族元素のNをドーピングしたものを用い、これらを順次成長させ、電極32を設ける。また、半導体レーザーの場合は、図6に示すような基本構造が考えられる。一例として「光学、第20巻、第4号、216~217頁(1991)」に記載されている理論的発振波長が0.52μmの半導体レーザーへの応用について説明する。図6において、基板15にはn型GaAsを用い、n型クラッド層39にはZnSSeの混晶に3族元素のGaをドーピングしたものを用い、活性層38にはZnSTeの混晶を用い、p型クラッド層37にはZnSSeの混晶に5族元素のNをドーピングしたものを用い、これらを順次成長させて、ダブルヘテロ構造を形成し、電極36を設ける。このような3元の混晶によって各層を形成するのは、GaAsの基板15との格子整合性を得るためであり、n型クラッド層39のZnSSeにおいてSとSeとの組成比を6:94、活性層38のZnSTeにおいてSとTeとの組成比を65:35、p型クラッド層37のZnSSeにおいてSとSeとの組成比を6:94とすることが望ましい。ここで、たとえば2族元素であるZnの原料としてDMZ、6族元素であるSe、S、Teの原料としてはDMSe、DMS、DMTe等の有機金属ガスを用いて、各ガスセルで熱分解した上で基板15に照射する。n型のドーパントであるGaの原料としてTMG等の有機金属ガスを用い、p型のドーパントであるNの原料としてはNH₃ガスを用い、各ガスセルで熱分解した上で基板15に照射する。

【0021】以上説明したような発光ダイオードあるいは半導体レーザーをこの発明に係る原子層エピタキシー装置によって、どのように成長させるかについて以下に説明する。

【0022】上記の発光ダイオードの場合、n型層34

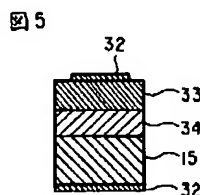
7

の成長時は、DMZはガスセル20から、DMS_eはガスセル26から、TMGはガスセル24から熱分解した上で、基板15に照射する。ここで、DMZとDMS_eとの流量比は1:1程度に維持する。つぎに、p型層33の成長時は、DMZ、DMS_eの供給はそのまま、TMGのガスセル24のバルブ14を閉じて、ガスセル25からNH₃を熱分解した上で基板15に照射する。一方、基板ヒータ27によって基板15の温度を250~400℃に保持し、基板保持体13の回転速度を原料原子の基板15の表面への付着とマイグレーションのための時間が最も大きい原料種において、その時間を十分に取ることができる程度とする。

【0023】上記の半導体レーザの場合、n型クラッド層39の成長時は、DMZはガスセル20から、DMS_eはガスセル26から、DMSはガスセル24から、TMGはガスセル25から熱分解した上で基板15に照射する。ここで、DMZ、DMS、DMS_eの流量比は1:0.06:0.94程度に維持する。つぎに、活性層38の成長時は、ガスセル26の原料供給ラインをDMTeに切り換え、TMGのガスセル25のバルブ14を閉じる。ここで、DMZ、DMS、DMTeの流量比は1:0.65:0.35程度に維持する。つぎに、p型クラッド層37の成長時は、ガスセル26の原料供給ラインをDMS_eに切り換え、ガスセル25の原料供給ラインをNH₃に切り換える。ここで、DMZ、DMS、DMS_eの流量比は1:0.06:0.94程度に維持する。一方、基板ヒータ27によって基板15の温度を250~400℃に保持し、基板保持体13の回転速度を原料原子の基板15の表面への付着とマイグレーションのための時間が最も大きい原料種において、その時間を十分に取ることができる程度とする。

【0024】以上、この発明に係る原子層エピタキシー装置による2-6族化合物半導体およびその混晶の結晶成長方法を、発光ダイオード、半導体レーザを例に取って述べてきたが、3-5族化合物半導体およびその他の混晶等の場合も同様であり、この発明は適応する原料種およびその組合せは限定しない。

【図5】



8

【0025】なお、上述実施例においては、ガスセル20、24、26、25に供給する原料ガスを1種類としたが、複数種の原料ガスを所定の混合比で1つのガスセル20、24、26、25から供給してもよい。

【0026】

【発明の効果】以上説明したように、この発明に係る原子層エピタキシー装置においては、ガスセルと基板との距離を短くすることができるから、真空チャンバの容積を小さくすることができるばかりでなく、成長に寄与しない余剰ガスの比率を非常に小さくすることができるので、原料ガスの切換時間を短くできるとともに、複数の基板を同時に処理することができるため、原子層エピタキシーを極めて効率良く行なうことができる。また、バルブの開閉動作が必要なくなるから、ガス流量の変動がなくなり、原料ガスの安定な供給ができ、また機構動作が単純化され、装置の信頼性が向上する。このように、この発明の効果は顕著である。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明に係る原子層エピタキシー装置を示す平断面図である。

【図2】図1に示した原子層エピタキシー装置の正断面図である。

【図3】図1に示した原子層エピタキシー装置の一部を示す平断面図である。

【図4】図1に示した原子層エピタキシー装置の一部を示す正断面図である。

【図5】発光ダイオードの基本構造図である。

【図6】半導体レーザの基本構造図である。

【図7】従来の原子層エピタキシー装置を示す断面図である。

【符号の説明】

7…ガス導入管

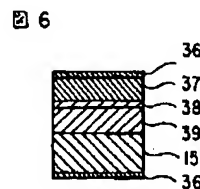
8…ガス拡散板

15…基板

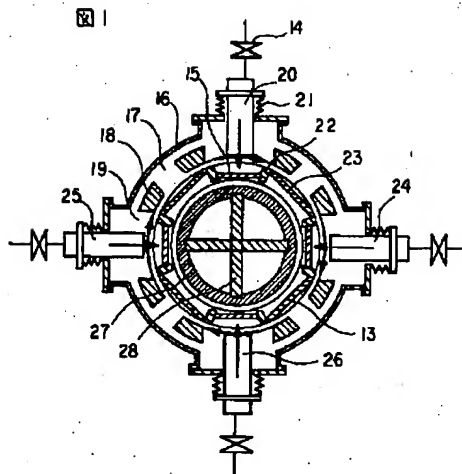
16…真空チャンバ

20、24、25、26…ガスセル

【図6】

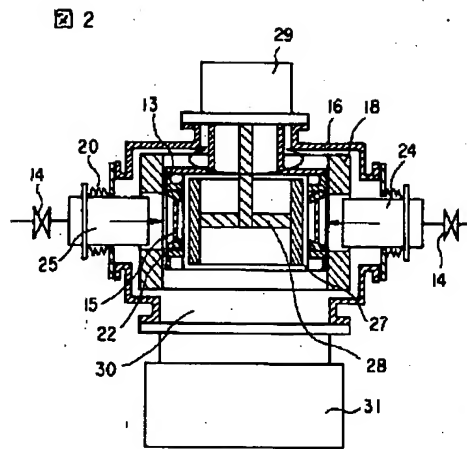


【図1】



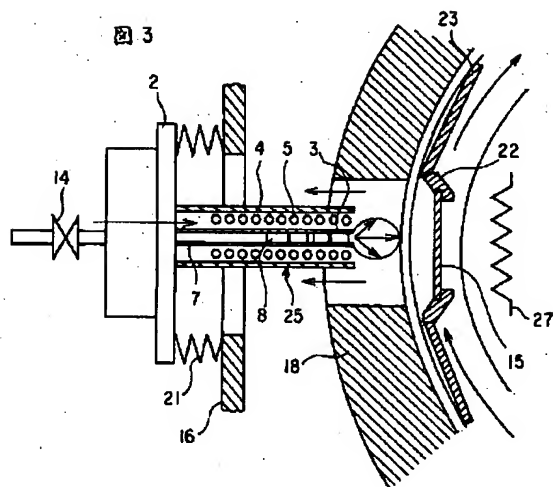
15---基板
16---真空チャンバ
20, 24, 25, 26---ガスセル

【図2】



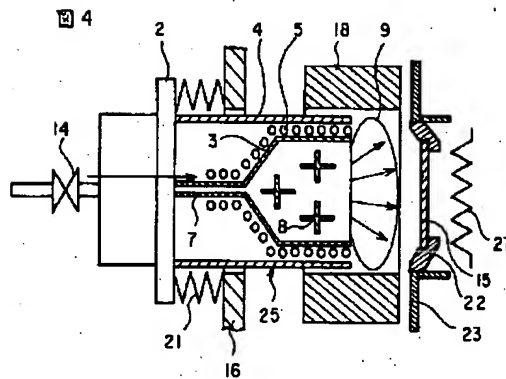
15---基板
16---真空チャンバ
24, 25---ガスセル

【図3】



7---ガス導入管
8---ガス拡散板
15---基板
16---真空チャンバ
25---ガスセル

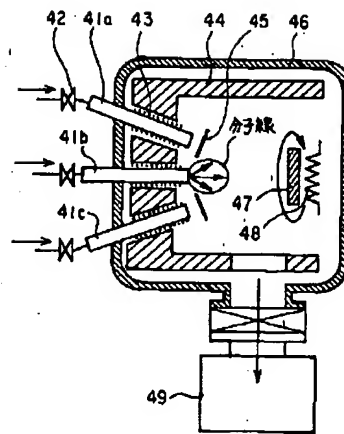
【図4】



7---ガス導入管
8---ガス拡散板
15---基板
16---真空チャンバ
25---ガスセル

【図7】

図7



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

H 01 L 33/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 8934-4M

THIS PAGE BLANK (USPTO)